

DERWENT-ACC-NO: 1976-70843X

DERWENT-WEEK: 200300

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Oxonol methine dye prepn. - by condnsn. of  
heterocyclic keto-methylenic deriv. and e.g. ethyl  
orthoformate in N,N-dialkyl amide

PATENT-ASSIGNEE: KODAK PATHE[EAST]

PRIORITY-DATA: 1974FR-0037513 (November 14, 1974)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>FR 2291256 A</u>	July 16, 1976	N/A
000 N/A		

INT-CL (IPC): C09B023/02

ABSTRACTED-PUB-NO: FR 2291256A

BASIC-ABSTRACT:

The prepn. of oxanol methine dyes of formula (I) (where L, L' and L'' are opt. substd. methine gps., n is 0 or 1 and Z are non metal atoms completing a 5 or 6 membered heterocyclic ring) comprises condensing a heterocyclic ketomethylenic deriv. of formula (II): with a methine gp. providing cpd, in presence of a lower carboxylic acid, N,N-dialkyl amide, specifically di(m)ethylformamide or di(m)ethylacetamide. The dyes are formed directly in the anionic acid form without recourse to an auxiliary step, e.g. treatment with HCl, which necessitates careful filtration. Used as filter or antihalodyes in photographic prods.

TITLE-TERMS: OXONOL METHINE DYE PREPARATION HETEROCYCLE KETO  
DERIVATIVE ETHYL  
ORTHOFORMATE N N AMIDE

DERWENT-CLASS: E24 G06

CPI-CODES: E25-B; G06-A02;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M4 \*01\*

Fragmentation Code

J5	H7	M123	M113	M126	M116	M132	M134	M139	M149
M282	M283	M210	M231	M240	M311	M312	M313	M314	M315
M316	M332	M331	M334	M333	M321	M280	M340	M343	D750
D699	D799	D040	D049	E899	E999	F512	F521	F522	F523
F543	F599	F610	F620	F699	F710	F021	F029	F799	G100
M533	M532	K431	K432	K499	H212	H213	J522	J523	J592
H602	H608	H609	H724	H725	H720	N000	N310	W030	W032
W003	M510	M512	M513	M520	Q347	Q341	Q342	M522	M540
W001	W335	M720	M412	M413	M902				

Chemical Indexing M4 \*02\*

Fragmentation Code

D000	D010	D011	D012	D013	D014	D015	D016	D019	D020
D021	D022	D023	D024	D025	D026	D029	D030	D040	D049
D699	D750	D799	E899	E999	F010	F011	F012	F013	F014
F015	F016	F017	F018	F019	F021	F029	F512	F521	F522
F523	F543	F599	F610	F620	F699	F710	F799	G000	G001
G010	G011	G012	G013	G014	G015	G016	G017	G018	G019
G100	H212	H213	H602	H607	H608	H609	H621	H622	H623
H641	H642	H643	H661	H662	H663	H689	H7	H720	H724
H725	J5	J522	J523	J592	K431	K432	K499	L910	L921
L922	L930	L941	L942	L943	L960	L999	M113	M116	M123
M126	M132	M134	M139	M149	M210	M231	M240	M280	M282
M283	M311	M312	M313	M314	M315	M316	M321	M331	M332
M333	M334	M340	M343	M412	M413	M510	M512	M513	M520
M522	M532	M533	M540	M720	M903	N000	N310	Q341	Q342
Q347	W001	W003	W030	W032	W321	W324	W333	W335	W339
W420	W530								

AT

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 74 37513**

(54)

Nouveau procédé de préparation de colorants méthiniques de la classe des oxonols.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). **C 09 B 23/02.**

(22)

Date de dépôt ..... 14 novembre 1974, à 14 h 9 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 24 du 11-6-1976.

(71)

Déposant : Société dite : KODAK-PATHE, résidant en France.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Jean Lecas. Département des brevets et licences Kodak-Pathé.

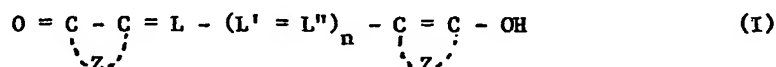
La présente invention, due à la collaboration de Monsieur Roger, Maurice BARAILLE et réalisée dans les services de la Demanderesse, est relative à un procédé de préparation de colorants méthiniques de la classe des oxonols, dont beaucoup sont utiles en photographie comme colorants filtres et colorants antihalo. Elle concerne, plus particulièrement, un procédé de préparation d'oxonols symétriques.

- Le procédé le plus habituellement utilisé pour préparer les colorants méthiniques de la classe des oxonols symétriques consiste à condenser deux molécules d'un dérivé cétométhylénique hétérocyclique avec, par exemple, une molécule d'ortho-formiate d'éthyle ou d'éthylisoformalinide pour les oxonols à chaîne monométhinique ou avec une molécule de chlorhydrate de  $\beta$ -anilinoacroléine-anile ou de triméthoxyéthoxypropane pour les oxonols à chaîne triméthinique. On effectue généralement la réaction dans l'alcool, à l'ébullition, en présence d'un agent de condensation basique, tel que la triéthylamine ou la pyridine.
- Un tel procédé de préparation est décrit, par exemple, dans l'ouvrage "Chemistry of carbon compounds" Ed. E.H. Rodd, Elsevier Publ. Cy, 1959, Vol. IVB, p. 1078.

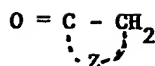
- Pour obtenir le colorant sous sa forme anionique acide, il est nécessaire de traiter ensuite par un acide, par exemple l'acide chlorhydrique. Cette opération entraîne des complications sur le plan technologique et ne conduit pas à un produit d'une pureté souhaitable. En effet, la séparation du colorant, précipité par addition d'acide sous une forme extrêmement fine, donne lieu à des filtrations laborieuses. En outre, le colorant est difficilement séparé du chlorhydrate <sup>de</sup> triéthylammonium ou du chlorhydrate de tout agent de condensation basique utilisé, et il peut être encore partiellement salifié.

- L'invention a donc pour objet un procédé de préparation de colorants méthiniques de la classe des oxonols, et, plus particulièrement, des oxonols symétriques, qui ne présente pas les inconvénients précités, ce procédé permettant d'obtenir directement des colorants méthiniques de la classe des oxonols symétriques sous leur forme anionique acide.

Le procédé suivant l'invention pour la préparation de colorants de la classe des oxonols symétriques de formule générale



- où L, L', L'' représentent des groupes méthine éventuellement substitués,  $n$  est égal à 0 ou à 1 et Z représente les atomes non métalliques nécessaires pour compléter un noyau hétérocyclique à 5 ou 6 atomes du type utilisé dans les oxonols et les mérocyanines, consiste à faire réagir un dérivé cétométhylénique hétérocyclique de formule



où Z a la signification précitée, avec un dérivé fournissant la chaîne méthinique, en solution dans un amide N,N-dialkylé d'un acide carboxylique inférieur.

On a, en effet, constaté qu'un amide N,N-dialkylé d'un acide carboxy-  
 5 lique inférieur, tel que le diméthylacétamide, qui est un solvant polaire, permet la réaction de condensation du dérivé cétométhylénique hétérocyclique et du dérivé fournissant la chaîne méthinique, sans salification du colorant oxonol formé. Grâce au procédé suivant l'invention, on obtient donc directement le colorant de la classe des oxonols symétriques sous sa forme anionique acide.

10 Ainsi que mentionné précédemment, le procédé de la technique antérieure donnait le colorant sous sa forme salifiée, et il était nécessaire d'avoir recours à un traitement ultérieur, par l'acide chlorhydrique par exemple, pour avoir le dit colorant sous sa forme anionique acide. Le procédé suivant l'invention, permettant d'obtenir directement le colorant sous sa forme  
 15 anionique, évite donc d'avoir recours à ce traitement supplémentaire susceptible de donner lieu, comme indiqué ci-dessus, à des filtrations laborieuses. Il permet, en outre, d'obtenir le colorant à l'état pur, alors que le colorant préparé suivant le procédé de la technique antérieure n'est pas exempt de chlorhydrate de triéthylammonium ou du chlorhydrate de tout autre agent de  
 20 condensation basique utilisé, et il peut être encore partiellement salifié.

Pour la mise en oeuvre de l'invention, on utilise avantageusement comme amide N,N-dialkylé d'acide carboxylique inférieur, un dialkylformamide ou un dialkylacétamide. Les substituants alkyle sont des groupes alkyle inférieur, tel que méthyle, éthyle, etc. De préférence, on prépare les colorants de la  
 25 série des oxonols symétriques en utilisant le diméthylformamide, le diméthylacétamide, le diéthylformamide ou le diéthylacétamide.

Le procédé suivant l'invention permet de préparer des colorants oxonols symétriques monométhiniques, n étant alors, dans la formule générale (I) ci-dessus, égal à 0. Il permet aussi de préparer des colorants triméthiniques,  
 30 n étant alors égal à 1.

Dans la formule (I), Z représente les atomes non métalliques nécessaires pour compléter un noyau hétérocyclique à 5 ou 6 atomes du type utilisé dans les colorants de la classe des oxonols ou des mérocyanines. Ce noyau hétérocyclique, éventuellement substitué, peut être, par exemple, un noyau thiazolone, thiazolédione, tel qu'un noyau rhodanine ou ses dérivés de substitution, ou un  
 35 noyau thiazolidone, oxazolone, oxazolédione, imidazolone, imidazolédione, tel qu'un noyau thiohydantoïne ou ses dérivés de substitution, ou encore un noyau

hétérocyclique pentagonal. Ce noyau hétérocyclique peut aussi être un noyau 2,4,6-tricétohexahydropyrimidine, tel que celui de l'acide barbiturique ou 2-thiobarbiturique ou leurs dérivés de substitution, un noyau quinoxalone ou tout autre noyau hétérocyclique hexagonal.

5 Les colorants suivant l'invention peuvent être substitués sur la chaîne méthinique, c'est-à-dire, mésosubstitués, par exemple par des groupes tels qu'un groupe alkyle. Par exemple, on peut préparer un colorant oxonol monométhinique ou méso-substitué par un groupe méthyle, en faisant réagir, dans le diméthylacétamide, un dérivé cétométhylénique hétérocyclique avec de l'ortho-  
10 acétate d'éthyle.

De façon générale, pour la préparation des colorants oxonols symétriques monométhiniques, on utilise, comme dérivé fournissant la chaîne méthinique, de l'acide formique ou un acide carboxylique homologue ou mieux un ortho-ester de ces acides, par exemple l'orthoformiate d'éthyle, l'orthoacétate d'éthyle,  
15 ou encore des dérivés tels que la diméthylformamidine, la diphenylformamidine, l'éthylisoformanilide, etc.

Pour la préparation des colorants oxonols symétriques triméthiniques, on utilise généralement, comme dérivé fournissant la chaîne triméthinique, des composés tels que le  $\beta$ -anilinoacroléine anile, un tétraalkoxypropane, notamment  
20 le 1,3,3-triméthoxyéthoxypropane, ou encore le 1,3,3-triéthoxypropène, etc.

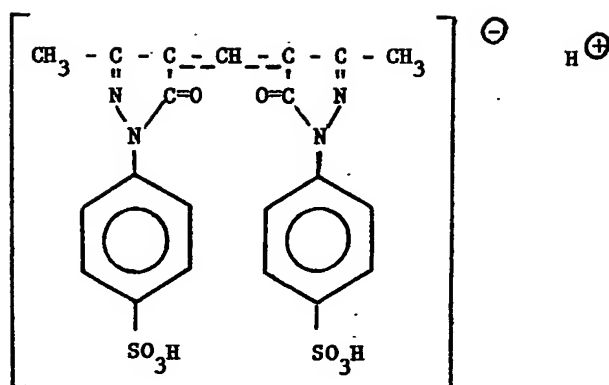
On effectue la réaction de condensation du dérivé cétométhylénique hétérocyclique et du composé fournissant la chaîne méthinique en chauffant ces composés au reflux, par exemple dans le diméthylacétamide ou le diméthylformamide. On peut utiliser des quantités du dérivé cétométhylénique hétérocyclique  
25 et du composé fournissant la chaîne méthinique correspondant aux proportions stoechiométriques, mais on utilise avantageusement un excès du composé fournissant la chaîne méthinique, par exemple de l'ordre de 20 % à 50 % en masse relativement à la quantité stoechiométriquement nécessaire. Le colorant obtenu est en général recristallisé dans un solvant tel que le méthanol. Le rendement  
30 du procédé suivant l'invention est très élevé, de l'ordre de 70 % à 90% environ.

Les colorants de la classe des oxonols symétriques monométhiniques et triméthiniques préparés suivant l'invention sont particulièrement utiles comme colorants filtres ou colorants antihalo, notamment pour la préparation de produits photographiques comprenant des couches antihalo et/ou des couches  
35 filtres. Les colorants comprenant un groupe sulfo ou un groupe carboxyle sont particulièrement intéressants en raison de leur meilleure solubilité dans l'eau.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

#### EXEMPLE 1.

Préparation du bis(1-p-sulfophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone (4)/monométhine  
40 oxonol.



Dans un ballon de 500 ml, on introduit 50,8 g (2/10 mole) de 1-(p-sulfo-phényl)-3-méthyl-pyrazolone, 100 ml de diméthylacétamide et 14,8 g (1/10 mole) d'orthoformate d'éthyle. On chauffe au reflux, tout en agitant. On ajoute alors 4 g d'orthoformate d'éthyle et on maintient au reflux pendant 30 mn.

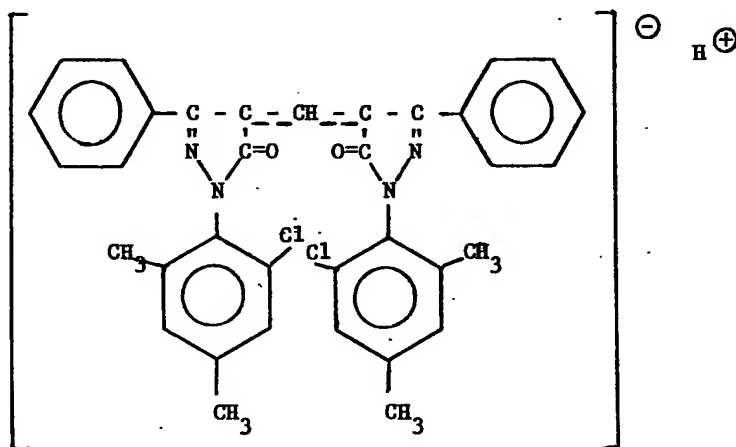
- 5 Le colorant commence à cristalliser. On arrête le chauffage et on laisse refroidir jusqu'à 20°C, le colorant cristallise. On ajoute 400 ml d'éthanol. On filtre, on lave avec 500 ml d'éthanol le produit recueilli. On filtre à nouveau. On lave à l'acétone, on filtre et on sèche sous vide le produit recueilli. On obtient 42,5 g de colorant, soit un rendement de 80 %.

10 EXEMPLE 2.

En opérant comme à l'exemple 1 ci-dessus, mais en remplaçant la 1-(p-sulfophényl)-3-méthyl-pyrazolone par les dérivés de pyrazolone appropriés, on obtient les monométhine oxonols ci-dessous :

Bis[1-(2-chloro-4,6-diméthyl phényl)-3-phényl-5-pyrazolone (4)]monométhine

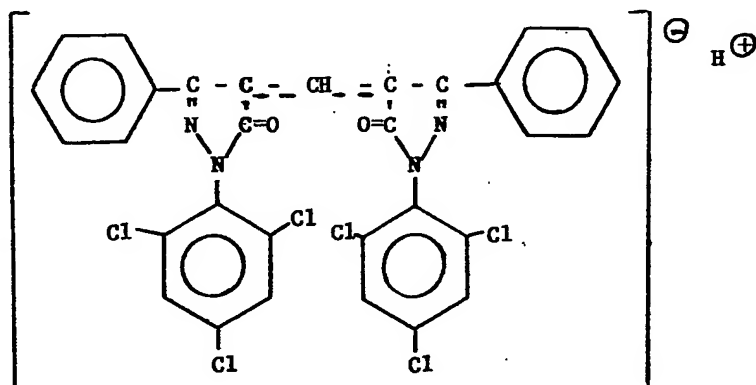
15 oxonol



Rendement = 97 % P.F. = 276°C.

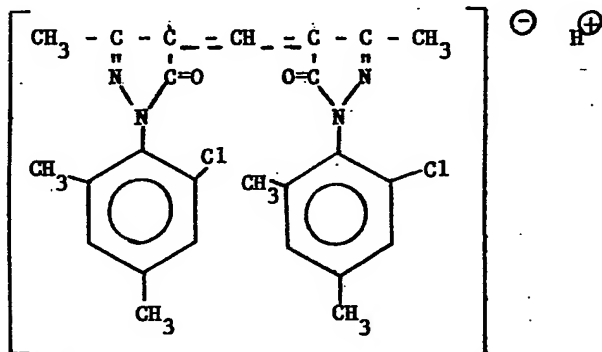
Analyse  $C_{35}H_{28}Cl_2N_4O_2$  (M=607) : Calculé % : C 69,19 H 4,6 N 9,22 Cl 11,6  
 Trouvé : 69,07 4,62 9,22 11,73

Bis[1-(2,4,6-trichlorophényl)-3-phényl-5-pyrazolone (4)]monométhine oxonol



Analyse  $C_{31}H_{16}Cl_6N_4O_2$  (M=689) : Calculé % C 54,43 H 2 N 8,1 Cl 30,9  
 Trouvé : 54,27 2,7 8,5 29,45

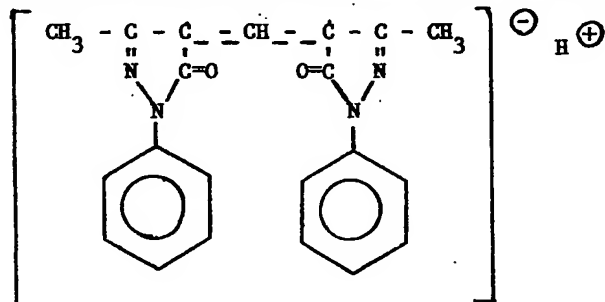
Bis[1-(2-chloro-4,6-diméthyl phényl)-3-méthyl-5-pyrazolone (4)]monométhine oxonol



Rendement = 80 %. P.F. = 280°C

Analyse  $C_{25}H_{24}Cl_2N_4O_2$  (M=483) : Calculé % C 62,11 H 4,96 N 11,59 Cl 14,9  
 Trouvé : 61,78 4,82 11,72 14,72.

Bis[1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone (4)]monométhine oxonol

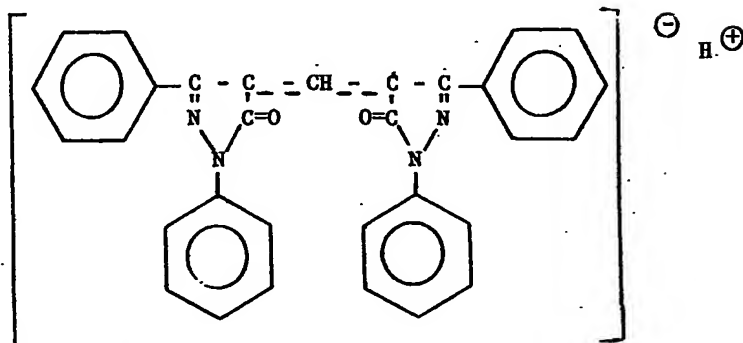


Rendement = 89 %.

Analyse  $C_{21}H_{18}N_4O_2$  (M=358) : Calculé % : C 70,7 N 15,7 H 5,05  
 Trouvé : 70,3 15,83 5,01



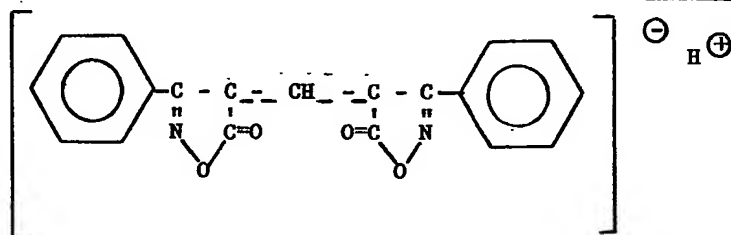
Bis[1,3-diphényl-5-pyrazolone (4)]monométhine oxonol



Rendement = 82 %

EXEMPLE 3.

Préparation du bis[3-phényl-5-isoxazolone (4)]monométhine oxonol



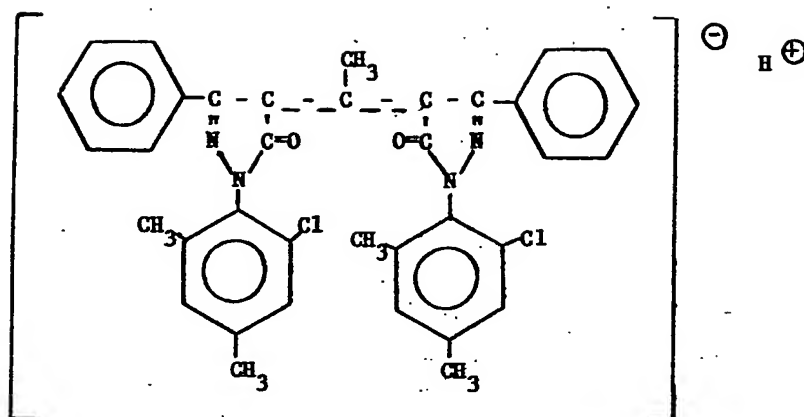
- 5 Dans un ballon de 500 ml, on introduit 16,1 g (1/10 mole) de 3-phényl-5-isoxazolone, 7,3 g d'orthoformiate d'éthyle (1/20 mole) et 20 ml de diméthylformamide. On chauffe au reflux pendant 10 mn. On ajoute alors 3 g d'orthoformiate d'éthyle et l'on maintient au reflux pendant 3 mn. On arrête le chauffage et on laisse refroidir jusqu'à la température ambiante. Le colorant cristallise. On filtre, on lave le colorant recueilli à l'éthanol et on le sèche ensuite sous vide.
- 10

On obtient 13,3 g de colorant, soit un rendement de 80 %. Le point de fusion du colorant est de 255°C.

EXEMPLE 4.

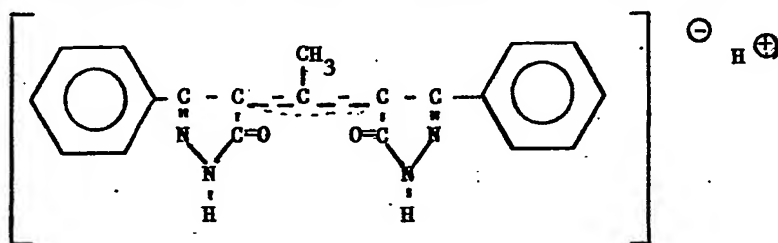
- 15 En opérant comme à l'exemple 1, mais en utilisant de l'orthoacétate d'éthyle à la place de l'orthoformiate d'éthyle, on obtient, par réaction, dans le diméthylacétamide avec les dérivés cétométhyléniques hétérocycliques appropriés, les colorants méso-substitués ci-dessous :

- 20 Bis[1-(2-chloro 4,6-diméthyl phényl)-3-phényl 5-pyrazolone (4)]mésométhyl monométhine oxonol



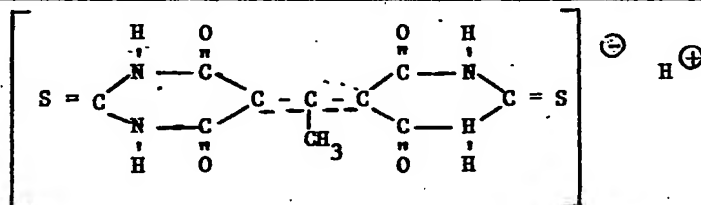
Analyse  $C_{36}H_{30}Cl_2N_4O_2$  ( $M=621$ ) : Calculé % : C 69,88 H 4,83 N 9,17 Cl 11,43  
 Trouvé : 68,42 5,09 8,98 11,45

Bis[1-H-3-phényl-5-pyrazolone (4)]mésométhyl monométhine oxonol



Rendement=90 %.

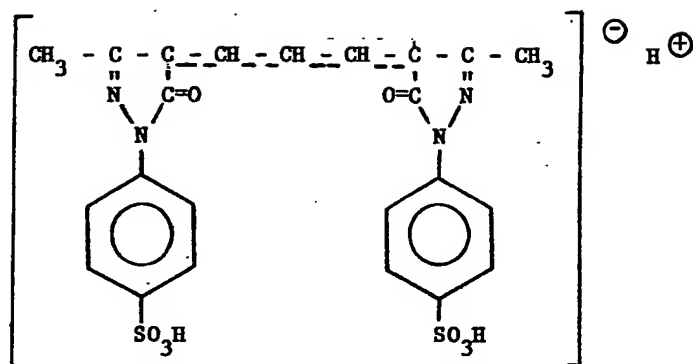
Bis[acide 1,3-H-2-thio-5-barbiturique]mésométhyl monométhine oxonol



Rendement = 80 %

#### EXEMPLE 5.

Préparation du bis[1-(p-sulfophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone (4)]triméthine oxonol



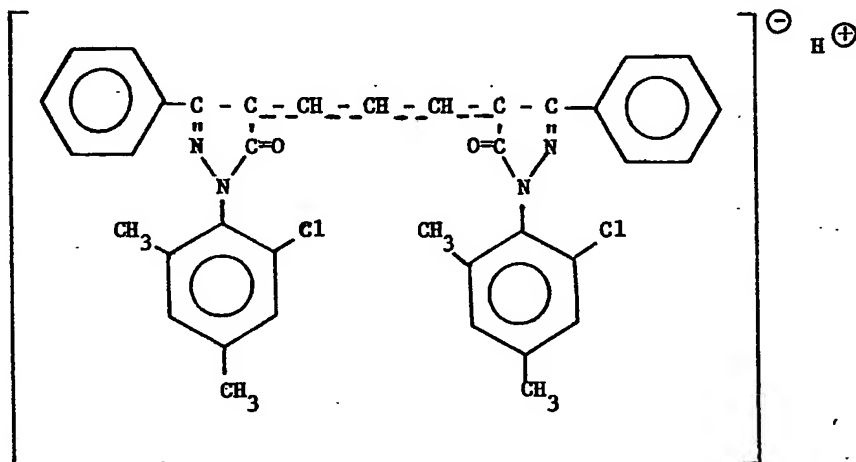
Dans un ballon de 500 ml, on introduit 50,8 g (2/10 mole) de 1-(p-sulfo-phényl)-3-méthyl-5-pyrazolone, 100 ml de diméthylacétamide et 26,7 g (1/10 mole + excès de 50 %) de 1,3,3-triméthoxyéthoxypropane. On chauffe au reflux, en agitant, pendant 30 mn. On arrête le chauffage, puis on ajoute 400 ml d'éthanol.

- 5 On laisse refroidir jusqu'à la température ambiante. On filtre et on lave le produit recueilli à l'éthanol, puis à l'acétone. On sèche le produit obtenu. On obtient 44 g de colorant, soit un rendement de 80 %.

**EXEMPLE 6.**

- En opérant comme à l'exemple 5 mais en remplaçant la 1-(p-sulfophényl)-3-phényl-5-pyrazolone par les dérivés cétométhyléniques hétérocycliques appropriés, on obtient les triméthine oxonols ci-dessous :

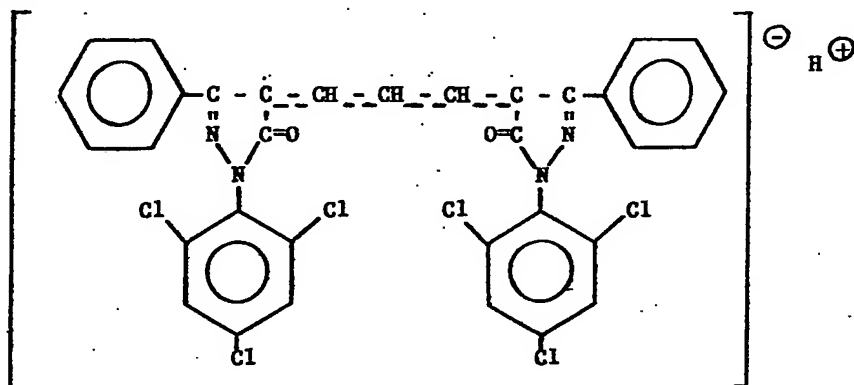
Bis[1-(2-chloro-4,6-diméthylphényl)-3-phényl 5-pyrazolone (4)]triméthine oxonol



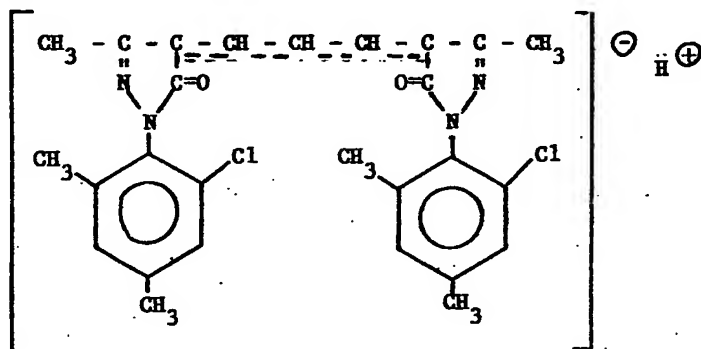
Rendement = 83 %. P.F = 175°C.

Analyse  $C_{37}H_{30}Cl_2N_4O_2$  (M=633) : Calculé % : N 8,84 Cl 11,21  
 Trouvé : 8,62 11,09.

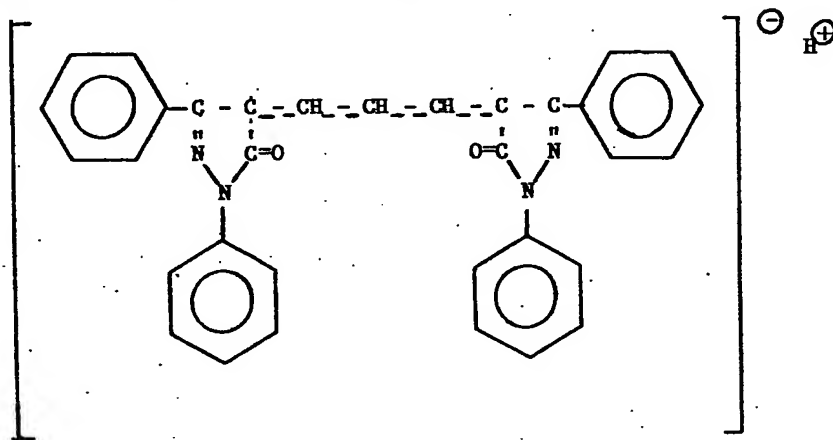
Bis/1-(2,4,6-trichlorophényl)-3-phényl-5-pyrazolone (4)/triméthine oxonol



Bis/1-(2-chloro 4,6-diméthyl)-3-méthyl-5-pyrazolone (4)/triméthine oxonol



Bis/1,3-diphényl-5-pyrazolone (4)/triméthine oxonol



$$\text{CH}_3 - \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}} - \overset{\text{C}}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\text{C}}} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH} - \overset{\text{O}=\text{C}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}} - \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}} - \text{CH}_3$$
$$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ | \quad || \\ \text{N} - \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{S} = \text{C} \quad \text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{N} - \text{C} \\ | \quad || \\ \text{H} \quad \text{O}^- \end{array} \text{--- CH --- CH --- CH --- C} \begin{array}{c} \text{O}^- \quad \text{H} \\ || \quad | \\ \text{C} - \text{N} \\ \backslash \quad / \\ \text{C} = \text{S} \quad \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} - \text{N} \\ | \quad || \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array} \right] \ominus \quad \text{H}^+$$

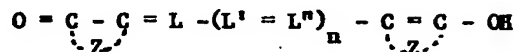
**EXAMPLE 7.**

$$\left[ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}(\text{N}=\text{O}) - \text{C}(\text{O}) - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}(\text{O}) - \text{C}(\text{N}=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_5 \right]^- \text{H}^+$$

On opère comme à l'exemple 3 en utilisant de la 3-phényl-5-isoxazolone et du diméthylformamide, mais en remplaçant l'orthoformate d'éthyle par une quantité équivalente de 1,1,3-triméthoxyéthoxypropane. On obtient le colorant triméthinique avec un rendement de 70 %.

REVENDICATIONS.

- 1 - Procédé pour préparer des colorants de la classe des oxonols symétriques de formule générale :



- 5 où L, L', L'' représentent des groupes méthine éventuellement substitués, n est égal à 0 ou à 1 et Z représente les atomes non métalliques nécessaires pour compléter un noyau hétérocyclique à 5 ou 6 atomes du type utilisé dans les oxonols et les mérocyanines, consistant à condenser un dérivé cétométhylénique hétérocyclique de formule  $O = \underset{\text{Z}}{\underset{|}{C}} - CH_2$ ,

- 10 où Z a la signification précitée, avec un composé susceptible de fournir la chaîne méthinique, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction de condensation en présence d'un amide N,N-dialkylé d'un acide carboxylique inférieur.

- 2 - Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction de condensation en présence d'un amide N,N-dialkylé choisi dans le groupe constitué par le diméthylformamide, le diméthylacétamide, le diéthylformamide ou le diéthylacétamide.

- 3 - Procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que, pour la préparation d'oxonols symétriques dans la formule desquels n est égal à zéro, on utilise comme agent fournissant la chaîne méthinique, de l'orthoformiate d'éthyle ou de l'orthoacétate d'éthyle.

- 20 4 - Procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que, pour la préparation d'oxonols symétriques dans la formule desquels n est égal à 1, on utilise comme agent fournissant la chaîne méthinique du 1,3,3-triméthoxyéthoxypropane.

- 5 - Procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on utilise un excès du composé fournissant la chaîne méthinique compris entre environ 20/100 et environ 50/100 en masse relativement à la proportion stoechiométrique.



# AUSLEGESCHRIFT

## 1235 742

Int. Cl.: G 03 c

Deutsche Kl.: 57 b - 10

Nummer: 1 235 742

Aktenzeichen: G 29904 IX a/57 b

Anmeldetag: 21. Juni 1960

Auslegetag: 2. März 1967

### 1

Die Erfindung betrifft ein photopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial aus einem Schichtträger und einer strahlenempfindlichen Schicht mit einer monomeren Vinylverbindung, wobei als Katalysator eine Mischung aus einer strahlenabsorbierenden Verbindung und einer aromatischen Diazoniumverbindung verwendet wird.

Es ist bekannt, daß bestimmte ungesättigte organische Verbindungen zur Herstellung polymerer photographischer Bilder verwendet werden.

Eine der Hauptschwierigkeiten bei der Herstellung der polymeren photographischen Bilder sind die ungewöhnlich langen Belichtungszeiten mit Strahlenquellen hoher Energie, um ein Bild mit genügender Festigkeit zu erhalten. Obgleich Vorschläge zur Verwendung von Sensibilisatoren zur Erhöhung der Empfindlichkeit der photopolymerisierbaren Schichten gemacht worden sind, ist bisher keine schnelle Photopolymerisation mittels Strahlenquellen von geringer Energie bekannt. So sind in der USA.-Patentschrift 2 831 768 lichtempfindliche Polyvinylarylphenone beschrieben, die die photographische Empfindlichkeit erhöhen. Im Beispiel 1 dieser Patentschrift wird eine Schicht aus einem lichtempfindlichen Arylphenon 2 Minuten aus einer Entfernung von 25 cm mit einer Sonnenlampe belichtet, um ein photographisches Reliefbild zu erhalten.

Aufgabe der Erfindung ist daher, ein photopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial anzugeben, das kürzere Belichtungszeiten als bisher benötigt. Das Aufzeichnungsmaterial soll bei Belichtung mit wenig intensiven Strahlen schnell polymerisieren und zur Herstellung von Bildern, Druckformen und gedruckten Schaltungen geeignet sein.

Der Gegenstand der Erfindung geht von einem polymerisierbaren Aufzeichnungsmaterial aus einem Schichtträger und einer strahlenempfindlichen Schicht mit wenigstens einer die Gruppe  $\text{CH}_2 = \text{C} <$  enthaltenden Verbindung, einem Bindemittel und einer aromatischen Diazoverbindung aus und ist dadurch gekennzeichnet, daß es in der strahlungsempfindlichen Schicht einen Azo-, Cyanin-, Azanol-, Oxanol-, Styryl-, Hemicyanin- oder Merocyaninfarbstoff enthält.

Allgemein sind organische Farbstoffe in Verbindung mit einer Diazoniumverbindung als Katalysator für Photopolymerisationen geeignet, weil sie die belichtende Bestrahlung sehr intensiv absorbieren.

Besonders geeignet sind die sensibilisierenden Farbstoffe, die gewöhnlich für die optische Sensibilisierung von photographischen Silberhalogenidemulsionen verwendet werden. Weiterhin sind Farbstoffe geeignet,

Sensibilisiertes, photopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial

Anmelder:

General Aniline & Film Corporation,  
New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter:

Dr. W. Schalk, Dipl.-Ing. P. Wirth,  
Dipl.-Ing. G. E. M. Dannenberg  
und Dr. V. Schmied-Kowarzik, Patentanwälte,  
Frankfurt/M., Große Eschenheimer Str. 39

Als Erfinder benannt:

Steven Levinos, Vestal, N. Y. (V. St. A.)

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 26. Juni 1959 (823 005)

### 2

die vom UV- bis weit in den infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbieren. So ist es durch geeignete Auswahl des sensibilisierenden Farbstoffes möglich, die Belichtung mit UV-Licht, sichtbarem Licht oder Infrarotlicht durchzuführen.

Die sensibilisierenden Farbstoffe sind bekannt und in der Literatur beschrieben (vgl. »Theory of the Photographic Process«, Kapitel XI, überarbeitete Auflage, von C. E. Kenneth M e e s, 1954, erschienen bei der Maxmillan Company). Eine genauere Beschreibung dieser Farbstoffe einschließlich ihrer Herstellung findet sich in den folgenden USA.-Patentschriften und Publikationen:

#### Cyanine

2068047, 2089322, 2131853, 2131864, 2152615,  
2158287, 2255128, 2292021, 2320439, 2354524,  
2443136, 2526632.

#### Merocyanine

2161331, 2185182, 2186624, 2482532, 2490572,  
2493747, 2496899, 2515913, 2553494.

#### Azazole

2500111, 2578178.

#### Oxazole

2073759, 2241238, 2514649, 2533206.

## Hemicyanine

2166736, 2263749, 2275024, 2304981, 2369509.

## Styryl-Farbstoffe

1994170, 2230789, 2280253, 2385747, 2494032, 2504617, J. Am. Chem. Soc., 67, S. 1876/1877 (1945).

Weitere Literaturstellen sind J. Frank, Inst. 1935, 219, S. 255, und Z. W. P., 1935, 34, S. 245.

In der folgenden Liste werden die verschiedenen 10 Farbstoffe aufgeführt:

## Cyanine

5-Chlor-1',3-diäthyl-6'-methylthio-2'-cyaninjodid,  
 3,3'-Diäthylthiocyaninjodid, 15  
 1,3'-Diäthylthio-2'-cyaninjodid,  
 1',2-Diäthyl-2'-cyaninjodid,  
 1',2-Diäthylseleno-2'-cyaninbromid,  
 1,1'-Dimethyl-2'-pyrido-2'-cyaninjodid,  
 1',3-Diäthylthiazolo-2'-cyaninjodid, 20  
 1',3-Diäthyl-4-phenylthiazolo-2'-cyaninjodid,  
 1',3-Diäthyl-5-phenylthiazolo-2'-cyaninjodid,  
 3,3'-Dimethylthiazolocyaninjodid,  
 3,3'-Diäthylloxazolocyaninjodid,  
 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenyloxocyaninjodid, 25  
 1',3-Diäthyl-4-methylselenazolocyaninjodid,  
 3,3'-Dimethylthiazolinocyaninjodid,  
 3,3'-Diäthylselenazolinocyaninjodid,  
 1',3-Diäthyl-4-phenyl-5',6'-benzothiazolo-  
 cyaninbromid, 30  
 3,3'-Diäthylthiocarbocyaninjodid,  
 8-Äthyl-3,3'-dimethylthiocarbocyaninbromid,  
 3,3'-Dimethyl-9-methylthiocarbocyaninjodid,  
 3,3',9-Triäthyl-5,5'-diphenyloxocarbocyaninjodid,  
 3-Äthyl-3',4',5,6-tetramethyloxothiazolo-  
 cyaninjodid, 35  
 3,3'-Di-n-propylthiocarbocyaninjodid,  
 3,3',9-Triäthylthiocarbocyaninjodid,  
 3,3'-Dimethyl-9-phenylthiocarbocyaninjodid,  
 3,3'-Diäthylthiazolocarbocyaninjodid, 40  
 3,3'-Dimethyloxazolocarbocyaninperchlorat,  
 3,3'-Diäthylselenocarbocyaninjodid,  
 1',3-Diäthylthio-2'-cyaninjodid,  
 1',3-Diäthyl-4'-cyaninjodid,  
 3,3'-Diäthylthiothiocarbocyaninjodid, 45  
 1,3'-Diäthyl-3,3-dimethylindothiocarbo-  
 cyaninjodid,  
 3'-Äthyl-3,3-dimethyl-1-phenyl-4',5'-benzindo-  
 thiocarbocyaninjodid,  
 1-Äthyl-3,3,3',3'-tetramethyl-1'-phenylindo-  
 carbocyaninperchlorat, 50  
 3,3'-Diäthyl-4',5'-benzoxothiocarbocyaninjodid,  
 3,3'-Diäthylthiodicarbocyaninjodid,  
 10-Bromo-3,3'-diäthylthiodicarbocyaninjodid,  
 1,1'-Diäthyl-2,2'-dicarbocyaninjodid, 55  
 3,3'-Diäthyl-5,6,5',6'-tetramethoxydicarbo-  
 cyaninjodid,  
 3,3'-Dimethyloxodicarbocyaninjodid,  
 5,5'-Diäthyl-3,3'-diäthyl-6,6'-dimethylthio-  
 dicarbocyaninjodid,  
 1',3-Diäthylthio-2'-dicarbocyaninjodid, 60  
 3,3'-Diäthyl-5,6-dimethylselenothiodicarbo-  
 cyaninjodid,  
 1',3-Diäthyl-5-methoxy-6'-methylseleno-2'-di-  
 carbocyaninjodid, 65  
 1',3,4-Trimethylthiazolo-4'-dicarbocyaninjodid,  
 3,3'-Diäthyl-9,11-trimethylenthiodicarbo-  
 cyaninjodid,

3,3'-Diäthylloxotricarbocyaninjodid,  
 3,3'-Diäthyl-5,6-benzoxotricarbocyaninjodid,  
 3,3'-Diäthylselenocarbocyaninjodid,  
 1',3-Diäthylthio-2'-tricarbocyaninjodid,  
 1',3-Diäthylseleno-2'-tricarbocyaninjodid,  
 3-Äthyl-5-methoxy-3'-methyl-4-phenylseleno-  
 thiotricarbocyaninjodid,  
 1',3-Diäthyl-5-diäthylaminothio-4'-tricarbo-  
 cyaninperchlorat,  
 3,3'-Diäthyl-6,7-tetramethylenthiotricarbo-  
 cyaninjodid,  
 6-Acetamido-1',3-diäthylthio-2'-tricarbo-  
 cyaninbromid,  
 1',3-Diäthyl-5,6,6',10-tetramethylthio-2'-tricarbo-  
 cyaninperchlorat,  
 5-Äthoxy-3-äthyl-3',4',10-trimethylselenothio-  
 tricarbocyaninperchlorat,  
 12-Acetoxy-3,3'-dimethyl-6,6'-diphenylthio-  
 tetracarbo-  
 cyaninperchlorat,  
 12-Acetoxy-3,3',5,5'-tetramethylselenotetra-  
 carbocyaninperchlorat,  
 12-Acetoxy-1,1,1',1',3,3'-hexamethylindotetra-  
 carbocyaninchlorid,  
 12-Acetoxy-1,1'-dimethyl-4,4'-tetracarbo-  
 cyaninperchlorat, 25  
 12-Acetoxy-5,6,5',6'-tetraäthoxy-3,3'-diäthyl-  
 thiotetracarbo-  
 cyaninperchlorat,  
 12-Acetoxy-1,1'-dimethyl-2,2'-tetracarbo-  
 cyaninperchlorat, 30  
 12-Acetoxy-3,3'-diäthylthiopentacarbo-  
 cyaninperchlorat,  
 12-Acetoxy-3,3'-diäthyl-6,7,6',7'-dibenzothio-  
 pentacarbo-  
 cyaninperchlorat,  
 12-Acetoxy-1,1'-diäthyl-2,2'-pentacarbo-  
 cyaninperchlorat. 35

## Merocyanine

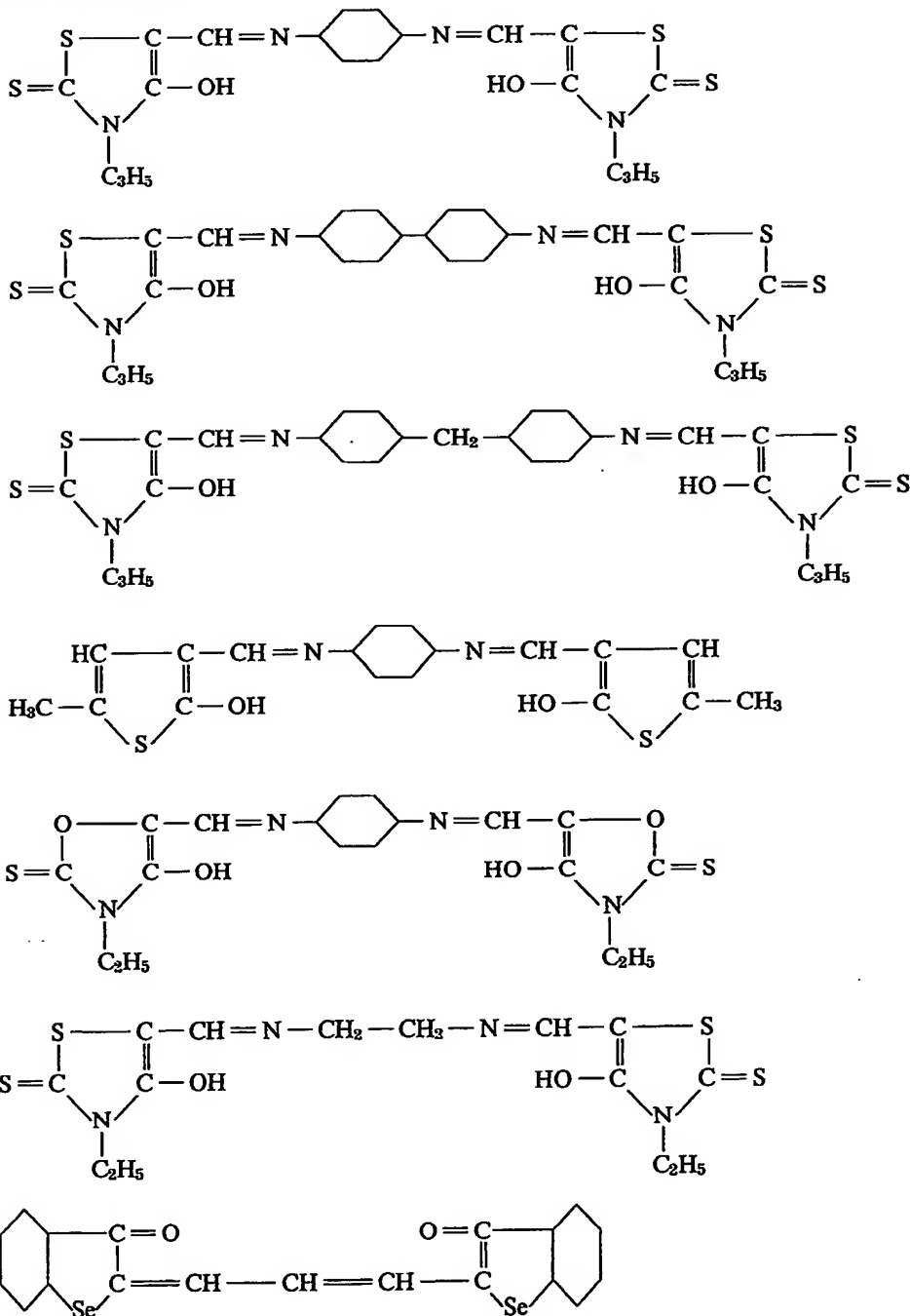
5-(3-Äthyl-2(3)-benzthiazolylden)-3-phenyl-  
 rhodanin, 40  
 5-(3-Äthyl-2(3)-benzoxazolylden)-rhodanin,  
 5-(3-Allyl-2(3)-benzthiazolylden)-3-phenyl-  
 rhodanin,  
 5-(3-Äthyl-2(3)-benzthiazolylden)-2,4-thiazolidin-  
 dion, 45  
 5-(3-Allyl-2(3)-benzthiazolylden)-2-thio-  
 2,4-thiazolidindion,  
 1-Äthyl-5-(1-äthyl-2(1)-chinolylden)-2,4-imid-  
 azolidindion, 50  
 5-(1-Äthyl-2(1)-chinolylden)-rhodanin,  
 3-Äthyl-5-(3-äthyl-2(3)-benzthiazolylden)-  
 1-phenyl-2-thiohydantoin,  
 3-p-Dimethylaminophenyl-5-[2-(1-äthyl-  
 2(1)-chinolylden)-äthyliden]-rhodanin,  
 3-Äthyl-5-[2-(3-äthyl-2(3)-benzoxazolylden)-  
 äthyliden]-rhodanin, 55  
 3-Allyl-5-[1-äthyl-2-(3-äthyl-2(3)-benzthiazolyli-  
 den)-äthyliden]-rhodanin,  
 3-Äthyl-5-[(3-äthyl-2(3)-benzthiazolylden)-  
 isopropyliden]-rhodanin, 60  
 4-Carboxy-3-[(3-äthyl-2(3)-benzthiazolylden)-  
 äthyliden]-6-oxy-2(1)-pyridon,  
 5-[(3-Äthyl-2(3)-benzoxazolylden)-äthyliden]-  
 3-äthyl-2-thiooxazolyldendion,  
 3-Allyl-5-[(3-äthyl-2(3)-benzoxazolylden)-  
 äthyliden]-1-phenyl-2-thiohydantoin, 65  
 3-Allyl-5-[(3-äthyl-2(3)-benzoxazolylden)-  
 äthyliden]-rhodanin,

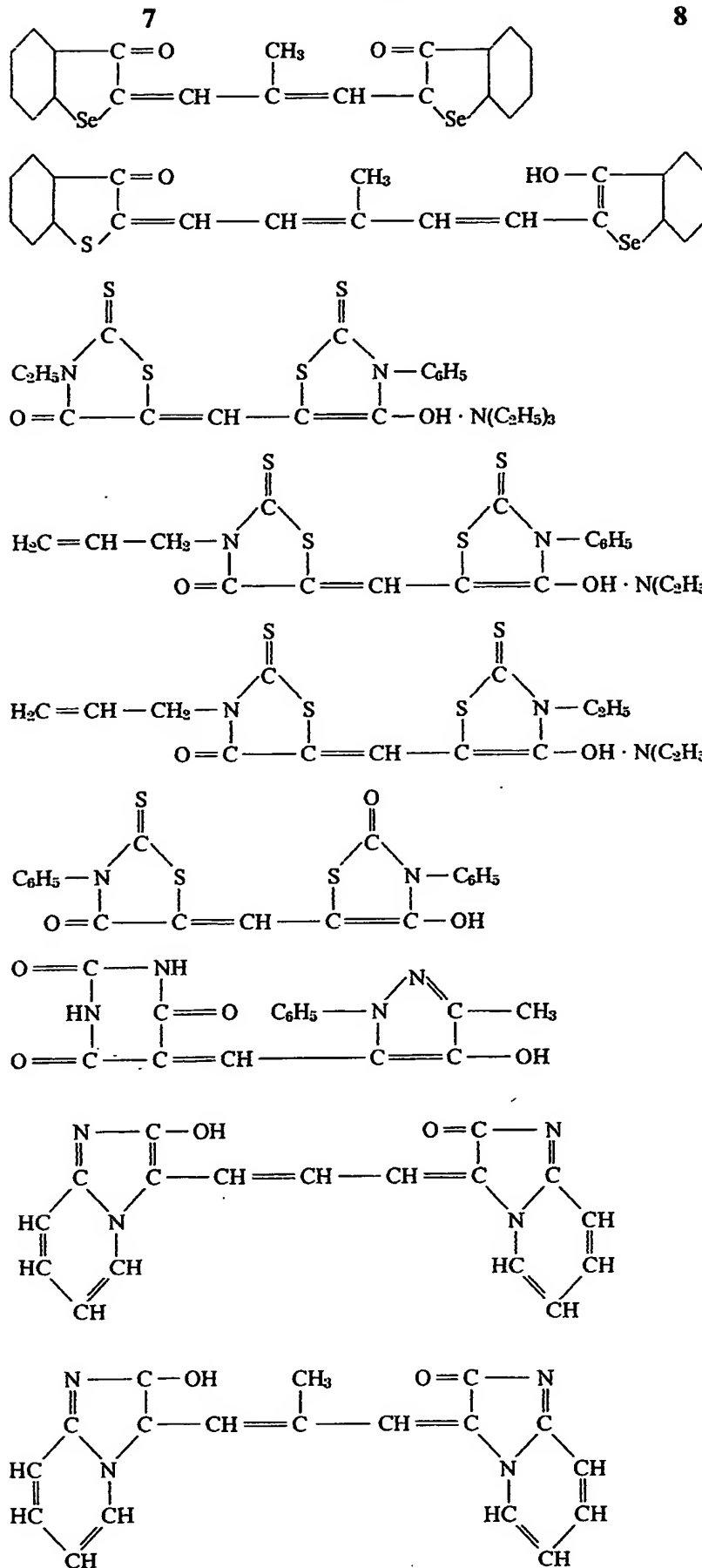


3-Carboxymethyl-5-[(3-methyl-2(3)-thiazolinyli-  
den)-äthyliden]-rhodanin,  
3-Äthyl-5-[4-(3-β-phenoxyäthyl-2(3)-benz-  
thiazolyliiden)-2-butenyliden]-rhodanin,  
3-Äthyl-5-[4-(3-β-phenoxyäthyl-6-methoxy-  
2(3)-benzselenazolyliiden)-2-butenyliden]-  
rhodanin,  
3-Äthyl-5-[4-(3-β-phenoxyäthyl-2(3)-benz-  
thiazolyliiden)-2-butenyliden]-1-phenyl-2-thio-  
hydantoin,  
3-Methyl-5-[4-(3-β-phenoxyäthyl-2(3)-benz-  
thiazolyliiden)-2-butenyliden]-1-phenyl-  
5-pyrazolon,

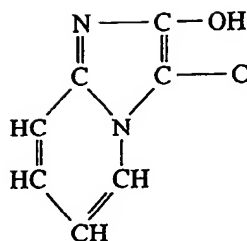
3-p-Carboxyphenyl-5-[4-(3-äthyl-2(3)-benz-  
oxazolyliiden)-2-butenyliden]-rhodanin,  
3-p-Carboxyphenyl-5-[4-(3-äthyl-2(3)-benz-  
oxazolyliiden)-2-butenyliden]-rhodanin,  
3-Äthyl-5-[6-(3-äthyl-2(3)-benzthiazolyliiden)-  
2,4-hexadienyliden]-rhodanin,  
3-Äthyl-5-[6-(3-äthyl-2(3)-benzthiazolyliiden)-  
2,4-hexadienyliden]-2-thiooxazolidendion,  
3-Äthyl-5-[6-(3-äthyl-4-phenyl-2(3)-thiazolyliiden)-  
2,4-hexadienyliden]-rhodanin,  
3-Äthyl-5-[6-(1-äthyl-1(4)-chinolyliiden)-2,4-hexa-  
dienyliden]-rhodanin.

## Azanole und Oxanole

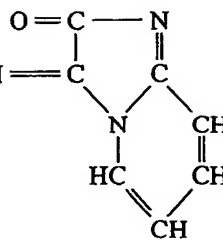




9



10



## Hemicyanine

- 3-Äthyl-2-[2-(4-morpholyl)-vinyl]-benzoxazoliumjodid,  
 3-Äthyl-5,6-dimethyl-2-[2-(1-piperidyl)-vinyl]-benzoxazoliumjodid, 15  
 3-Äthyl-2-[2-(1-piperidyl)-vinyl]-thiazoliumjodid,  
 3-Äthyl-2-[2-(1-piperidyl)-vinyl]-selenazoliumjodid,  
 3-Äthyl-2-[2-(1-piperidyl)-vinyl]-naphtho-[1,2-d]-thiazoliumjodid, 20  
 1-Äthyl-2-[2-(1-piperidyl)-vinyl]-chinoliniumjodid,  
 2-[4-(1-piperidyl)-1,3-butadienyl]-benzthiazoliumjodid,  
 3-Äthyl-2-[4-(4-morpholyl)-1,3-butadienyl]-benzthiazoliumjodid,  
 2-(4-Dibutylamino-1,3-butadienyl)-3-äthylbenzthiazoliumjodid,  
 3-Äthyl-2-[4-(6-methoxy-4-morpholyl)-1,3-butadienyl]-benzthiazoliumjodid, 30  
 3-Äthyl-2-(4-diäthylamino-1,3-butadienyl)-benzselenazoliumjodid,  
 3-Äthyl-2-[6-(1-piperidyl)-2,4,6-hexatrienyl]-benzthiazoliumjodid,  
 3-Äthyl-2-[6-(4-morpholyl)-2,4,6-hexatrienyl]-benzthiazoliumjodid, 35  
 3-Äthyl-2-[4-(o-toluidino)-1,3-butadienyl]-benzthiazoliumjodid,  
 2-(4-Anilino-1,3-butadienyl)-3-äthylbenzoxazoliumjodid, 40  
 2-(4-Anilino-1,3-butadienyl)-3-äthylbenzselenazoliumjodid,  
 3-Äthyl-2-(6-anilino-2,4,6-hexatrienyl)-benzthiazoliumjodid. 45

## Styryle

- 1-Äthyl-2,4-di-(p-dimethylaminostyryl)-pyridiniumhalogenid,  
 2,4-Di-[4-(p-dimethylaminophenyl)-1,3-butadienyl]-1-äthylpyridiniumjodid, 50  
 2-[p-(N-β-Cyanoäthyl-N-methyl)-styryl]-5-methoxy-1,3,3-trimethyl-indoliniumchlorid,  
 3-(2-benzthiazolylmethyl)-2-(p-dimethylaminostyryl)-benzthiazolium-p-toluolsulfonat, 55  
 2-p-Dimethylaminostyryl-3-äthylbenzthiazoliumjodid,  
 2-p-Dimethylaminostyryl-3-äthyl-5-methyl-1,3,4-thiodiazoliumjodid,  
 2-p-Dimethylaminostyryl-3-äthylphenanthro-[9,10]-thiazoliumjodid, 60  
 2-p-Dimethylaminostyryl-3-äthyl-4-methylthiazoliumjodid,  
 4-p-Dimethylaminostyryl-1-äthylpyridiniumjodid.  
 3-Benzyl-2-p-dimethylaminostyrylbenzthiazoliumjodid, 65  
 2-p-Dimethylaminostyryl-3-äthylbenzoxazoliumjodid,

- 2-p-Dimethylaminostyryl-3-äthyl-4,5-dihydrothiazoliumjodid,  
 2-p-Dimethylaminostyryl-3,3-dimethyl-1-phenylpseudoindoliumperchlorat,  
 2-p-Dimethylaminostyrylbenzthiazol,  
 6-Methoxy-1-methyl-2-m-nitrostyrylchinoliniumbromid,  
 8-Cyano-5-methyl-2-m-nitrostyrylbenzimidazol.

In der folgenden Liste werden typische Kupplungskomponenten und aromatische Amine, die nach dem Diazotieren der letzteren und anschließender Kupplung Azofarbstoffe liefern, aufgeführt:

## Kupplungskomponenten

- 4-Stearoylacetamido-benzol-sulfonsäure.  
 3-(Myristoylacetamido)-isophthalsäure,  
 3-(p-Benzoylacetamidobenzamido)-5-stearoyl-amido-p-toluolsulfonsäure,  
 1-(3'-Carboxyphenyl)-3-heptadecyl-5-pyrazolon.  
 1-(3'-Carboxyphenyl)-3-undecyl-5-pyrazolon,  
 1-(2'-Methoxy-4'-sulfophenyl)-3-heptadecyl-5-pyrazolon,  
 1-(3'-Sulfomethylenphenyl)-3-heptadecyl-5-pyrazolon,  
 1-(3'-Stearylaminophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, 40  
 3-Benzoylacetamido-4-(N-methyloctadecyl-amino)-benzoesäure,  
 4-(p-Stearylamidobenzoylacetamido)-phenylglycin,  
 4-(m-Stearylamidobenzoylacetamido)-benzoesäure, 45  
 3-Acetoacétamido-4-(N-methyloctadecylamino)-benzoesäure,  
 3-(Propioacetamidobenzamido)-5-myristamido-p-toluolsulfonsäure,  
 1-(Sulfophenyl)-3-methyl-pyrazolon-5,  
 1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure,  
 1-Benzoylamino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 50  
 Resorcin,  
 Resorcin-5-sulfonsäure,  
 Phloroglucin,  
 Phloroglucincarbonsäure,  
 2,2',4,4'-Tetraoxybiphenyl,  
 p-Sulfoacetoacetanilid, 60  
 2,4,4'-Trioxybiphenyl-2'-sulfonsäure,  
 3-Carboxy-1-(4'-sulfophenyl)-5-pyrazolon,  
 N-β-Oxyäthylresorcylamid,  
 3-Carboxy-1-(3-stearamidophenyl)-5-pyrazolon,  
 N-[8-(2-Oxy-3,6-disulfonaphthyl)]-3-stearamido-benzamid, 65  
 3-(p-Stearoylamidobenzoylacetamido)-isophthalsäure.

## Aromatische Amine

4-Caprylamidoanilin,  
 5-Stearamido-orthanilsäure,  
 5-Lauramidoanthranilsäure,  
 3-Amino-4-methoxydodecansulfonanilid,  
 4-Diäthylaminoanilin,  
 2-Äthoxy-4-diäthylaminoanilin,  
 5-Dimethylamino-orthanilsäure,  
 4-(Di- $\beta$ -oxyäthylamino)-anilin,  
 4-Cyclohexylaminoanilin,  
 4-Piperidinoanilin,  
 4-Thiomorpholinoanilin,  
 4-Oxyanilin,  
 3-Methyl-4-äthylaminoanilin,  
 4-Aminodiphenylamin,  
 3-Methyl-4-( $\beta$ -oxyäthylamino)-anilin,  
 5-Aminosalicylsäure,  
 o-Pentadecoxyanilin,  
 N- $\beta$ -Oxyäthyl-N-äthyl-p-phenylendiamin,  
 Benzidin-2,2'-disulfonsäure,  
 Benzol-o-disulfonsäure,  
 2,5-Dichlor-1-aminobenzol,  
 4-Chlor-2-amino-1-methylbenzol,  
 4-Chlor-2-amino-1-methoxybenzol,  
 2,5-Dichlor-1-methyl-4-aminobenzol,  
 3-Chlor-1-aminobenzol,  
 2,5-Dichlor-1-aminobenzol,  
 2-Amino-4-methoxy-5-benzoylamino-1-chlorbenzol,  
 2,5-Dichlor-4-amino-1-methylbenzol,  
 4,6-Dichlor-2-amino-1-methylbenzol,  
 4-Amino-1,3-dimethylbenzol,  
 4,5-Dichlor-2-amino-1-methylbenzol,  
 5-Nitro-2-amino-1-methylbenzol,  
 5-Nitro-2-amino-1-methoxybenzol,  
 3-Amino-4-methoxy-6-nitro-1-methylbenzol,  
 3-Amino-4-methoxy-6-benzoylamino-1-methylbenzol,  
 6-Amino-4-benzoylamino-1,3-dimethoxybenzol,  
 6-Amino-4-benzoylamino-1,3-dimethoxydiphenyl,  
 6-Amino-3-benzoylamino-1,4-diäthoxybenzol,  
 6-Amino-3-benzoylamino-4-äthoxy-1-methoxybenzol,  
 6-Amino-3-benzoylamino-1,4-dimethoxybenzol,  
 p-Aminodiphenylamin,  
 p-Phenylendiaminmonosulfonsäure,  
 N- $\beta$ -Oxyäthyl-N-methyl-p-phenylendiamin,  
 N- $\beta$ -Oxyäthyl-N-äthyl-p-phenylendiamin,  
 p-Äthylamino-m-toluidin,  
 p-Diäthylaminoanilin,  
 p-Dimethylaminoanilin,  
 N-Benzyl-N-äthyl-p-phenylendiamin,  
 p-Dimethylamino-o-toluidin,  
 p-Diäthylamino-o-phenetidin,  
 4-Benzoylamino-2,5-diäthoxyanilin,  
 2-Amino-5-dimethylaminobenzoessäure,  
 N,N-Di-( $\beta$ -oxyäthyl)-p-phenylendiamin,  
 p-(N-Äthyl-N- $\beta$ -oxyäthylamino)-o-toluidin,  
 p-Di- $\beta$ -oxyäthylamino-o-chloranilin,  
 p-Äthylaminoanilin,  
 p-Phenylendiamin,  
 2,5-Diäthoxy-4-(4'-äthoxyphenylamino)-anilin,  
 p-4-Morpholinylanilin,  
 p-1-Piperidylanilin.

Die aus den obigen aromatischen Aminen hergeleiteten Diazoverbindungen können auch in Ver-

bindung mit einem vorhergenannten Farbstoff in der strahlenempfindlichen Schicht des photopolymerisierbaren Aufzeichnungsmaterials anwesend sein. Andere geeignete Diazoverbindungen sind in den 5 USA.-Patentschriften 2 807 545 und 2 772 972 beschrieben.

Die aus den obigen Aminen hergeleiteten Diazoverbindungen können in Form ihrer stabilen Diazoniumsulfate, Chlorbenzolsulfonate oder Borfluoride 10 oder in Form der Doppelsalze des Diazoniumchlorids mit Zinkchlorid, Cadmiumchlorid oder Zinn(IV)-chlorid verwendet werden.

Die Diazotierung der aromatischen Amine erfolgt in bekannter Weise.

15 Jede unter Normalbedingungen flüssige oder feste Verbindung mit wenigstens einer  $\text{CH}_2 = \text{C} <$ -Gruppe ist für das photopolymerisierbare Aufzeichnungsmaterial geeignet. Besonders geeignet sind die photopolymerisierbaren Vinyl- oder Vinylidenverbindungen 20 mit einer  $\text{CH}_2 = \text{C} <$ -Gruppe, die durch direkte Bindung an eine negative Gruppe, wie z. B. eine Halogengruppe,  $\text{C} = \text{O}$  —,  $-\text{C} \equiv \text{N}$  —,  $-\text{C} = \text{C}$  —,  $-\text{O}-$  oder Arylgruppe, aktiviert ist. Solche Verbindungen sind z. B. Acrylamid, Acrylnitril, N-Äthanolacrylamid, Methacrylsäure, Acrylsäure, Calciumacrylat, Methacrylamid, Vinylacetat, Methylmethacrylat, Methylacrylat, Äthylacrylat, Vinylbenzoat, Vinylpyrrolidon, Vinylmethyläther, Vinylbutyläther, 25 Vinylisopropyläther, Vinylisobutyläther, Vinylbutyrat, Butadien oder Mischungen aus Äthylacrylat mit Vinylacetat, Acrylnitril mit Styrol oder Butadien mit Acrylnitril.

Die ungesättigten Verbindungen können allein oder in Mischung verwendet werden, um die physikalischen Eigenschaften, wie z. B. Molekulargewicht 35 oder Härte, des Polymerisates zu variieren. So ist es zur Herstellung eines Vinylpolymerisates üblich, in Anwesenheit einer geringen Menge einer ungesättigten Verbindung zu polymerisieren, die mindestens zwei 40 endständige Vinylgruppen enthält, die jeweils an ein Kohlenstoffatom in einer geraden Kette oder einem Ring gebunden sind. Die Funktion dieser Verbindungen liegt in der Vernetzung der Polyvinylketten. Dieses bei der Polymerisation angewendete Verfahren wird beschrieben in »Industrial and Engineering Chemistry«, Bd. 31, Nr. 12, 1939.

Als Vernetzungsmittel für den hier beschriebenen Zweck können genannt werden: N,N'-Methylen-bisacrylamid, Triallylcyanurat, Divinylbenzol, Divinylketone und Diglykoldiacrylat. Ganz allgemein erhöht 50 die Erhöhung der Menge an Vernetzungsmittel die Härte des erhaltenen Polymerisates. Das Vernetzungsmittel im Verhältnis zum Monomeren kann in einer Menge von 1:10 bis 1:50 verwendet werden.

55 Zur Herstellung einer Tiefdruckform wird ein Schichtträger mit einer Mischung aus einem oder mehreren Monomeren in einem geeigneten Lösungsmittel, einer geringen Menge einer Diazoverbindung und eines Farbstoffes beschichtet. Die erhaltene 60 Schicht wird dann bildmäßig belichtet, wodurch die belichteten Bildteile polymerisieren. Nach Entfernung des nicht polymerisierten Monomeren an den nicht belichteten Bildteilen bleibt ein fest an dem Schichtträger haftendes Reliefbild zurück, das als Tiefdruckform verwendet werden kann. Durch Verwendung eines Schichtträgers mit einer hydrophilen Oberfläche, z. B. aus teilweise verseiftem Celluloseacetat, wird eine Flachdruckform erhalten, wenn ein Mono-

meres, das ein hydrophobes Polymerisat liefert, verwendet wird. Eine solche Flachdruckform kann in einer Offsetdruckmaschine verwendet werden.

In manchen Fällen kann die Verwendung eines Bindemittels der üblicherweise in der Photographie verwendeten Art zweckmäßig sein. Geeignete Bindemittel sind Gelatine, Polyvinylalkohol, Kasein, Leim, verseiftes Celluloseacetat, Carboxymethylcellulose oder Stärke.

Zur Herstellung eines mehrfarbigen Bildes wird ein photopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial mit einem negativen Teilfarben-Lichtbild belichtet. Nach Entfernung der nicht polymerisierten Bildteile wird das Polymerisat subtraktiv gefärbt. Durch Belichtung weiterer photopolymerisierbarer Aufzeichnungsmaterialien mit den verbleibenden Teilfarben-Lichtbildern, Entfernung der nicht polymerisierten Bildteile und anschließende Färbung der Polymerisate mit den entsprechenden subtraktiven Farbstoffen wird ein mehrfarbiges Bild durch Übereinanderlegen der erhaltenen Teilfarbenbilder erhalten.

Als Schichtträger für die erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Aufzeichnungsmaterialien sind geeignet: Celluloseester, einschließlich der Materialien, deren Oberfläche durch teilweise Verseifung hydrophil gemacht wurde, Metalle (z. B. Aluminium, Zink, Messing, Kupfer, rostfreier Stahl), Terephthalesterpolymerisate, Papier oder Glas.

Die Lichtempfindlichkeit der Aufzeichnungsmaterialien ist, soweit sich feststellen läßt, der Wirkung eines Redox-Mechanismus zuzuschreiben. Bei diesem Redox-Mechanismus werden arylfreie Reste gebildet, wobei die Diazoverbindung als Oxydationsmittel oder Elektronenakzeptor und der Farbstoff im angeregten Zustand (bei Belichtung) als Reduktionsmittel oder Elektronendonator wirkt.

In Einklang damit steht die Tatsache, daß Substanzen, die wirksame Absorptionsmittel für Strahlenenergie sind, d. h. Farbstoffe mit hochbeweglichen Elektronen, die durch Strahlenenergie leicht in Schwingung versetzt werden, die schnellsten Photopolymerisationen liefern.

Ebenfalls in Einklang damit steht die Tatsache, daß bei Ersatz des in seinem angeregten Zustand als Reduktionsmittel oder Elektronendonator wirkenden Farbstoffs durch ein chemisches Reduktionsmittel in Abwesenheit von irgendwelchen Strahlen eine Polymerisation erzielt wird. Als Reduktionsmittel wurden Ascorbinsäure, Ferroionen, Zinn(II)-chlorid und Hydrochinon untersucht. Es muß bemerkt werden, daß Hydrochinon gewöhnlich die Polymerisation verhindert oder verzögert und daher als Stabilisierungsmittel zur Vermeidung der Polymerisation von Monomeren bei der Lagerung verwendet wird.

Diese Theorie wird nur zum besseren Verständnis der Erfindung wiedergegeben und soll in keiner Weise bindend oder beschränkend ausgelegt werden.

Durch die photopolymerisierbaren Aufzeichnungsmaterialien wird erreicht, daß die Belichtungszeit, die zur Herstellung eines Reliefbildes gleicher Festigkeit wie bei bekannten photopolymerisierbaren Aufzeichnungsmaterialien notwendig ist, erheblich verkürzt werden kann. In dieser Hinsicht sind die erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Aufzeichnungsmaterialien mit manchen Aufzeichnungsmaterialien auf Silberhalogenidbasis vergleichbar. Außerdem besitzen die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien eine sehr gute Lagerbeständigkeit, so daß sie durch Lage-

rung bei starker Feuchtigkeit und höheren Temperaturen nicht nachteilig beeinflußt werden.

An Stelle der Verkürzung der Belichtungszeit können die photopolymerisierbaren Aufzeichnungsmaterialien auch mit weniger intensiven Strahlen als üblich, wie z. B. durch Belichtung mit einer gewöhnlichen 40-Watt-Glühlampe, photopolymerisiert werden, d. h., die Verwendung von Strahlenquellen hoher Energie, wie z. B. die bei den bekannten Photopolymerisationsverfahren üblicherweise verwendete Kohlelichtbogenlampe oder Quecksilberdampflampe, ist nicht nötig.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung, ohne sie zu beschränken.

### Beispiel

Es wurde eine Monomerenlösung aus

Acrylamid .....	180 Teile
N,N'-Methylen-bis-acrylamid ....	7 Teile
Wasser .....	120 Teile

hergestellt.

Dann wurde aus den folgenden Komponenten eine Beschichtungsflüssigkeit hergestellt:

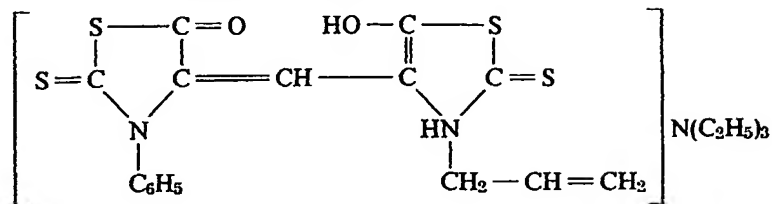
Gelatine (als 15gewichtsprozentige wäßrige Lösung) .....	15 ccm
Monomerenlösung .....	3 ccm
p-4-Morpholinylbenzoldiazoniumchlorid .....	30 mg
3-Allyl-5-[2-(3-äthyl-2(3)-benzoxazolylden)-äthyliden]-2-thiohydantoin, gesättigte Lösung in Dimethylformamid	7 Tropfen

Die Beschichtungsflüssigkeit wurde auf eine Aluminiumplatte aufgebracht und trocknen gelassen. Dann wurde die getrocknete Schicht aus einer Entfernung von 75 cm 30 Sekunden durch eine Kopiervorlage mit einem negativen Silberbild mit einer 375-Watt-Wolframlampe belichtet und das Aufzeichnungsmaterial zur Entfernung der nicht polymerisierten Bildteile mit Wasser gewaschen, wonach ein polymeres Reliefbild erhalten wurde, das fest auf der Aluminiumplatte haftete.

Ähnliche Ergebnisse wurden erzielt, wenn äquivalente Mengen an p-Diäthylaminobenzoldiazoniumchlorid, p-1-Piperidylbenzoldiazoniumchlorid, 2,5-Diäthoxy-4-(4'-äthoxyphenylamino)-benzoldiazoniumchlorid oder p-Äthylaminobenzoldiazoniumchlorid an Stelle der 30 mg p-4-Morpholinylbenzoldiazoniumchlorid als Diazoverbindung verwendet wurden. Auch können nur die halben oder die doppelten Mengen Diazoverbindung angewendet werden.

Ebenso können an Stelle des obengenannten Farbstoffes äquivalente Mengen an 3-Allyl-5-[2-(3-äthyl-2(3)-benzoxazolylden)-äthyliden]-2-thiohydantoin, 3-Äthyl-5-[2-(3-äthyl-2(3)-benzoxazolylden)-äthyliden]-rhodanin, 3-Allyl-5-[2-(3-äthyl-2(3)-benzoxazolylden)-äthyliden]-1-phenyl-2-thiohydantoin, 3-Allyl-5-[(1-äthyl)-2-(3-äthyl-2(3)-benzthiazolylden)-äthyläthyliden]-rhodanin, 3-Carboxymethyl-5-[2-(3-methyl-2(3)-thiazolylden)-äthyliden]-rhodanin, 3-Äthyl-5-[2-(3-äthyl-2(3)-benzthiazolylden)-1-methyläthyliden]-rhodanin, 4-Carboxy-3-[2-(3-äthyl-2(3)-benzthiazolylden)-äthyliden]-6-oxy-2(1)-pyridon, 3,3'-Diäthyl-2,2'-cyaniniodid, 2-p-Dimethylaminostyrylbenzthiazol, 3,3'-Diäthyl-9-methylthiocarbo-

cyaninjodid, 3,3',9-Triäthyl-5,5'-diphenyloxocarbocyaninjodid,



3-Äthyl-3',5,6-trimethyloxothiazolcarbocyaninjodid oder 4-Carboxy-3-[2-(3-äthyl-2(3)-benzthiazolylden)-äthyliden]-6-oxy-2(1)-pyridon oder die Kupplungs-  
 produkte aus diazotiertem Diäthylaminoanilin und N-(β-Oxyäthyl)-α-resorcyamid, aus diazotiertem p-Di-  
 methylamino-o-toluidin und Resorcin, aus diazotier-  
 tem 4-Oxyanilin und 1-(3'-Carboxyphenyl)-3-undecyl-  
 5-pyrazolon oder aus diazotiertem 2-Äthoxy-4-diäthyl-  
 aminoanilin und 3-(p-Stearylamidobenzoylacetamido)-  
 isophthalsäure Anwendung finden, wobei jeweils  
 ähnliche Ergebnisse erzielt werden.

#### Patentansprüche:

1. Photopolymerisierbares Aufzeichnungsmate-  
 rial aus einem Schichtträger und einer strahlen-  
 empfindlichen Schicht mit wenigstens einer die  
 Gruppe  $\text{CH}_2=\text{C}<$  enthaltenden Verbindung,  
 einem Bindemittel und einer aromatischen Diazo-

verbindung, dadurch gekennzeichnet,  
 daß es in der strahlenempfindlichen Schicht einen  
 Azo-, Cyanin-, Azanol-, Oxanol-, Styryl-, Hemi-  
 cyanin- oder Merocyaninfarbstoff enthält.

2. Photopolymerisierbares Aufzeichnungsmate-  
 rial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
 es in der strahlenempfindlichen Schicht ein an sich  
 bekanntes Vernetzungsmittel mit wenigstens zwei  
 endständigen  $\text{CH}_2=\text{C}<$ -Gruppen, vorzugsweise  
 N,N'-Methylen-bis-acrylamid, Triallylcyanurat,  
 Divinylbenzol, Divinylketon oder Diglykoldiacry-  
 lat, enthält.

3. Photopolymerisierbares Aufzeichnungsmate-  
 rial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-  
 zeichnet, daß es in an sich bekannter Weise als  
 Bindemittel Gelatine enthält.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
 Deutsche Auslegeschrift Nr. 1 055 814.